

**ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР,  
ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ**

*Н. Ф. Бакеев, В. С. Пшежецкий, В. А. Гаргин*

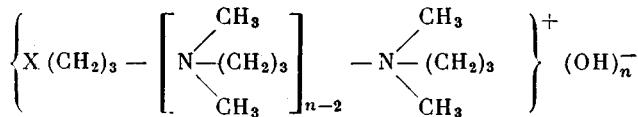
Широкое исследование полимерных электролитов диктуется по крайней мере двумя причинами. С одной стороны, эти вещества широко используются в качестве ионообменных смол, мембран, эмульгаторов и т. п., а с другой стороны, исследования полимерных электролитов составляют область полимерной науки, близко связанную с изучением свойств биологически активных полимерных систем. В то же время исследование природных полиэлектролитов всегда являлось очень трудной задачей. Это связано с отсутствием достаточных сведений о строении их молекулярных цепей и о характере структур, построенных из таких молекул.

В этом отношении использование синтетических полиэлектролитов в качестве моделей цепей природных полимеров представляет несомненный интерес.

В настоящей работе нами было предпринято электронно-микроскопическое изучение процессов структурообразования, имеющих место при взаимодействии сильных и слабых синтетических линейных поликислот и полиоснований. С этой целью были синтезированы и исследованы в качестве сильных полиэлектролитов четвертичное полиоснование полидиметилпропиламмонийоксид и сополимер на основе этиленсульфокислоты и акриловой кислоты, с содержанием последней до 30%, и в качестве слабых полиэлектролитов были взяты полиакриловая кислота и поливинилпирролидон. Применение электронной микроскопии для решения подобного рода задач является, по-видимому, наиболее эффективным методом, позволяющим непосредственно наблюдать структуры, образующиеся в таких системах.

**Синтез полидиметилпропиламмонийоксида**

Полидиметилпропиламмонийоксид представляет собой линейный полиэлектролит следующего строения:



Это соединение является сильным полимерным основанием. Полидиметилпропиламмонийоксид был синтезирован полимеризацией  $\gamma$ -хлорпропилдиметиламина и поликонденсацией 1,3-дибромпропана с тетраметилпропилдиамином-1,3.

Молекулярный вес диализованных продуктов был определен химическим методом, который заключался в установлении отношения между ионизированным галоидом и химически связанным. Определение галоид-

дов проводили по методу Степанова [1]. Молекулярный вес бромида составлял около 6000 и хлорида около 3500.

Свободное полимерное основание — полидиметилпропиламмонийоксид — получали при взаимодействии в водном растворе полимерных солей с влажной, свежеприготовленной гидроокисью серебра.

### Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопическое исследование проводили на универсальном электронном микроскопе УЭМ-100 при прямом электронно-оптическом увеличении 18 000—20 000 $\times$ . Объекты получали из разбавленных водных растворов. Продукты взаимодействия поликислот и полиоснований готовили либо потенциометрическим титрованием поликислоты полиоснованием, либо смешением рассчитанных на полную нейтрализацию растворов соответствующих полиэлектролитов.

Чтобы идентифицировать продукты взаимодействия полиэлектролитов, вначале были исследованы отдельные компоненты. На рис. 1, а, б приведены микрофотографии полидиметилпропиламмонийоксида и сополимера на основе этиленсульфокислоты и акриловой кислоты<sup>1</sup>.

Эти фотографии были получены для образцов, приготовленных из водных растворов соответствующих полимеров, концентрация которых была 0,00001—0,0001%. На фотографиях видны вторичные структуры, образованные упорядоченными агрегатами макромолекул. Образование упорядоченных структур мы наблюдали ранее для ряда других аморфных полимеров [2, 3]. В данном случае такие структуры возникают благодаря тому, что цепочки исходных сильных полиэлектролитов (в случае сополимера мы имеем всего 30% акриловой кислоты) обладают в водном растворе формой жесткой палочки. Естественно, что такие асимметричные молекулы благодаря большим межмолекулярным взаимодействиям образуют устойчивые рои из параллельно агрегированных макромолекул.

В качестве полиэлектролита, который проявляет в водных растворах слабо выраженные основные свойства, был исследован поливинилпирролидон (рис. 1, в). Структура этого полимера представляет большой интерес в связи с его использованием в качестве искусственного заменителя плазмы крови и как носителя биологических препаратов (инсулина). Поливинилпирролидон, применявшийся в нашей работе, обладал молекулярным весом около 100 000<sup>2</sup>. На рис. 1, в видно, что цепи поливинилпирролидона имеют свернутую конформацию. Глобулярная структура, размеры которой соответствуют отдельной цепи, свернутой в клубок, обусловлена сворачиванием слабо ионизированных макромолекул в разбавленных растворах (0,00001%) под действием термических сил. Наконец, в качестве слабой поликислоты мы использовали полиакриловую кислоту с молекулярным весом около 1 000 000. Как было показано в работе [2], цепочки полиакриловой кислоты в разбавленных растворах обладают свернутой конформацией. Однако при исследовании более концентрированных растворов полиакриловой кислоты (0,001%) нам удалось наблюдать образование для чистой полиакриловой кислоты развернутых «вторичных» структур (рис. 1, г). Отдельные элементы этих структур, поперечные размеры которых составляют 70—90 Å, периодически изменяют плотность в направлении длины фибриллы. Такую картину можно получить, например, если рассматривать в плоской проекции ленту, свернутую в спираль. Расстояние между витками такой спирали составляет 100—150 Å.

<sup>1</sup> Сополимер на основе этиленсульфокислоты и акриловой кислоты был синтезирован в нашей лаборатории А. Д. Антипиной.

<sup>2</sup> Авторы выражают глубокую благодарность П. С. Васильеву, из лаборатории которого был получен препарат пирролидона.

Аналогичную картину разворачивания цепей в больших концентрациях мы наблюдали и для полиметилметакрилата с молекулярным весом 1 300 000. На рис. 1, *d*, *e* представлены микрофотографии полиметилметакрилата, полученные соответственно для образцов из растворов концентрации 0,001 и 0,00001%. Такое поведение полиакриловой кислоты и полиметилметакрилата может быть объяснено тем, что при быстром удалении растворителя из очень разбавленного раствора происходит фиксация случайной кольцевой конфигурации, которую имеет отдельная макромолекула в растворе. В растворах большей концентрации имеет место, по-видимому, распределение цепей среди себе подобных и разворачивание их с образованием наблюдавших на наших фотографиях структур.

Для выяснения особенностей структурообразования в зависимости от характера взаимодействующих полиоснования и поликислоты были исследованы следующие продукты взаимодействия полизелектролитов: а) сильного полиоснования (полидиметилпропиламмонийоксид) и сильной поликислоты (сополимера этиленсульфо- и акриловой кислот); б) сильного полиоснования и слабой поликислоты (полиакриловой кислоты); в) слабого основания (поливинилпирролидон) и слабой кислоты (полиакриловой).

Полидиметилпропиламмонийоксид очень активно взаимодействует с сополимером на основе акриловой и этиленсульфокислоты с образованием плохо растворимого в воде продукта. На рис. 2, *a* можно наблюдать глобуллярные структуры, часто неправильной формы, неодинаковые по размерам и неоднородные по плотности. Такие структуры образуются за счет активного взаимодействия противоположно заряженных макромолекул. Действительно, агрегация противоположно заряженных цепей будет происходить по местам случайных контактов и дальнейшее перемещение их друг относительно друга будет затруднено из-за возникновения прочных ионных связей. В результате этого цепи не могут регулярно расположиться относительно друг друга. Такое хаотическое агрегирование будет приводить к образованию наблюдавших на фотографии неправильных структур разных размеров — от 80 Å (что соответствует примерно двум цепям, свернутым в глобулы) до частиц коллоидных размеров — 600 Å и более. Мы попытались уменьшить активность и скорость взаимодействия поликислоты и полиоснования посредством реакции в растворе амиака. К аммиачному раствору сополимера добавляли раствор полиоснования. В этом случае можно было ожидать, что агрегирование цепей будет идти через последовательное вытеснение амиака из аммониевой соли сополимера. На рис. 2, *b* показана микрофотография смеси, приготовленной таким способом. Видно, что в этом случае агрегация цепей проходит довольно закономерно, с образованием правильных структур одинаковых размеров. При внимательном рассмотрении видно, что эти структуры представляют собой регулярно свернутые пачки цепей.

Взаимодействие сильного полиоснования со слабой поликислотой (полиакриловой кислотой) приводит к образованию структур, изображенных на рис. 2, *c*. Полиакриловая кислота взаимодействует с полиоснованием независимо от того, находится ли она в свернутой или развернутой форме. Структуры, которые возникают в результате их взаимодействия, представляют собой относительно большие глобулы правильной формы (400 Å) и могут возникать благодаря достаточной подвижности цепей из-за небольшой степени диссоциации, а, следовательно, небольшого числа эффективных зарядов на цепочках полиакриловой кислоты. Наряду с этим имеет место и образование структур, аналогичных продуктам взаимодействия сильного основания и сильной кислоты, т. е. структур различных размеров и неправильной формы. Это заставляет предположить наличие двух разных механизмов взаимодействия в случае свернутой и развернутой полиакриловой кислоты.

Взаимодействие цепей поливинилпирролидона с полиакриловой кислотой представляет собой случай, когда по крайней мере одна из макро-

молекул находится в глобулярной форме. Вместе с тем, в работе [4] было показано, что две полимерные цепочки взаимодействуют друг с другом, только когда они находятся в развернутой форме. Однако при взаимодействии поливинилпирролидона с полиакриловой кислотой всегда наступает проникновение цепей друг в друга с образованием структур, изображенных на рис. 2, г, д. Следует предположить, что, в противоположность работе [4], где были рассмотрены смеси полимерных цепей, между которыми возникает только ван-дер-ваальсовское взаимодействие, в случае разноименных полиэлектролитов может происходить разворачивание цепей за счет направленных взаимодействий ионного или дипольного характера. Образующиеся при этом структуры (рис. 2, г, д) всегда обладают довольно правильной внешней формой и одинаковыми размерами. Это — обычно пачки цепей шириной 50—70 Å, закономерно свернутые в глобулярные структуры, имеющие правильную форму кругов или многоугольников.

Для образования таких структур, если исходить из свернутых цепей, необходимо, с одной стороны, достаточно сильное направленное взаимодействие для преодоления энтропийного члена в выражении свободной энергии такой цепочки и, с другой стороны, нужна подвижность цепей, чтобы они могли регулярно расположиться друг относительно друга. Наконец, мы хотели бы остановиться на рассмотрении характера структур, которые возникают при взаимодействии слабых полиэлектролитов (рис. 2, г) и сильных, когда взаимодействие между ними происходит через вытеснение амиака (рис. 2, б). Следует отметить, что аналогичные структуры в форме отдельных колечек или правильных многоугольников наблюдали в работе [5] для срезов протофибрилл и для сополимеров, обладающих нерегулярным строением цепочек, на основе метилметакрилата и метакриловой кислоты [3]. Примечательным является возникновение таких структур для случая двух разных полимеров и нерегулярного сополимера. При большем увеличении и больших размерах самих структур [3] видно, что они образуются за счет регулярных и одновременных поворотов пачек молекул с сохранением прямолинейности вплоть до изгиба. Эти повороты, по-видимому, возникают за счет накопления механических напряжений при укладке цепей в пачку. Регулярность цепных поворотов указывает на образование достаточно однородных систем из цепей разных полимеров. Кольчатые структуры, по-видимому, представляют собой структуры, аналогичные рассмотренным выше, однако недостаточное разрешение использованного электронного микроскопа приводит к картине непрерывных кольчатых структур.

Таким образом, характер структур, возникающих при взаимодействии полиэлектролитов, определяется силой взятых поликислот и полиоснований. Если этот процесс происходит между сильными полиэлектролитами, когда мы имеем активное взаимодействие макроцепей в местах случайных контактов, то образуются крупные агрегаты неправильной формы и неодинаковой плотности. Если же взаимодействуют слабое полиоснование со слабой поликислотой, то возникают «вторичные» структуры, которые характеризуются однородностью размеров и геометрически правильной формой. По-видимому, правильные структуры образуются всегда, когда агрегация полиэлектролитных цепей происходит через создание слабых лабильных связей и, следовательно, при достаточной подвижности цепей, которые в этом случае могут регулярно расположиться друг относительно друга (например, при взаимодействии полидиметилпропиламмонийоксида и сополимера на основе акриловой и этиленсульфокислоты в среде амиака). Можно предположить, что образование высокоупорядоченных «квазикристаллических» белковых структур, являющихся динамическими системами, происходит через создание направленных лабильных связей, аналогичных рассмотренным выше.

Авторы выражают благодарность Н. А. Платэ, принявшему участие в синтезе полидиметилпропиламмонийоксида.

### Выводы

1. Электронно-микроскопически исследованы индивидуальные полимерные электролиты и структуры, возникающие при взаимодействии противоположно заряженных макроцепей.

2. Форма образующихся структур зависит от характера взаимодействия полиоснований с поликислотами. При взаимодействии сильных полиэлектролитов (полидиметилпропиламмонийоксид с сополимером акриловой и этиленсульфокислоты) возникают большие агрегаты без внешних ограничений и неодинаковой плотности. Компактные структуры, обладающие правильной формой, образуются при взаимодействии слабой поликислоты со слабым полиоснованием (полиакриловая кислота с поливинилпирролидоном).

Московский государственный  
университет  
Химический факультет

Поступила в редакцию  
26 VIII 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М е й е р, Анализ органических веществ, 1937.
2. В. А. К а р г и н, Н. Ф. Б а к е е в, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.
3. В. А. К а р г и н, Н. Ф. Б а к е е в, Х. В е р г и н, Докл. АН ССР, 122, 97, 1958.
4. В. А. К а р г и н, Н. Ф. Б а к е е в, В. Б. Р и ж о в, Высокомолек. соед., 1, 182, 1959.
5. Г. М. Ф р а н к, Биофизика, 1, 346, 1956.

### ELECTRON MICROSCOPIC STUDY OF STRUCTURES ARISING DURING INTERACTION] OF POLYELECTROLYTE MACROMOLECULES

*N. F. Bakeev, V. S. Pshezhetskii, V. A. Kargin*

#### S u m m a r y

Mixtures of polyelectrolytes of various strengths have been investigated with the aid of the electron microscope. It has been shown that the shape of the structures formed on interaction of polyacids and polybases depends upon the strength of the latter. Thus on interaction of strong polyelectrolytes (polydimethylpropylammonium oxide with its acrylic and ethylenesulfo acid copolymers) loose structures are formed of irregular shape and varying dimensions. The interaction of weak polyelectrolytes (polyacrylic acid and polyvinylpyrrolidone) leads to the formation of compact structures characterized by regular shapes.